

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—64510

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 23/00
B 01 J 20/18

識別記号

庁内整理番号
7508—4G
7158—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ アルゴンガスの精製法

⑯ 特 願 昭57—174022
⑰ 出 願 昭57(1982)10月5日
⑱ 発 明 者 竹林忠夫
新南陽市大字富田字河内3331—
4

⑱ 発 明 者 羽柴清晴
新南陽市大字富田635
⑲ 発 明 者 光井英雄
新南陽市大字福川西中町694
⑳ 出 願 人 東洋曹達工業株式会社
新南陽市大字富田4560番地

明 細 書

1 発明の名称

アルゴンガスの精製法

コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、鉛、カ
ドミウムからなる群から選ばれた一種以上の
イオンと交換したゼオライトを用いる特許請
求の範囲第1又は2項記載の方法。

2 特許請求の範囲

- 1) 窒素を含むアルゴンガスをゼオライトを充
填した吸着塔に導入し、 $-70^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ の温
度範囲で窒素を選択的に吸着させる吸着工程、
窒素吸着帯が吸着塔出口に到達する直前で前
記ガスの流通を停止したのち吸着塔を加温し、
吸着塔内ガスを塔外へ排出し、大気圧以下で
かつ、 $-50^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で脱着を
行なう脱着工程からなるアルゴンガス精製法。
- 2) 吸着剤として、A型、フォージャサイト型、
モルデナイト型ゼオライトの一種以上を用い
る特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3) ゼオライトの交換可能な陽イオンが、ナト
リウム、カリウム、リチウム、カルシウム、
ストロンチウム、マグネシウム、バリウム、

3 発明の詳細な説明

本発明は、アルゴンガス中の微骨窒素の吸着除
去法に関する。

アルゴンガスは化学的に不活性であるところか
ら、化学反応の雰囲気用として窒素などとともに
広く用いられている。

特に近年、半導体工業の発展にともない高純度結
晶シリコンの合成あるいは加工の雰囲気用に高純
度アルゴンが多用され、その需要が飛躍的に伸び
ている。

アルゴンガスは空気中に約0.9 vol%含まれて
おり、通常、この空気の高純度精留を2～3段経
て99%以上の高純度なアルゴンを得ている。アル
ゴンは窒素に比して約3倍という価格であるので
使用済みアルゴンの回収、再利用が経済性の向上

に必要である。使用済みアルゴンはその用途に応じて各種の不純物を含んでいる。水分あるいは炭酸ガスなどの混入に対しては、シリカゲル、ゼオライトなどによる吸着除去や低温凍結による固形化分離が可能である。また、アルゴン中の酸素は水素吹込みにより、デオキシ触媒上で水を生成させ、前述の方法で生成水分の除去を行なうことができる。

上述の各法は、いずれも不純物濃度を1 vol. %以下に低減するための工業的手法として汎用されている。従来、アルゴンに含まれる不純物が窒素の場合は、チタンスポンジとの高温反応による除去法が用いられてきた。この方法によれば、窒素1 vol. %以下の精製度は容易に達成できるが、反応温度として800℃以上を要することと反応生成物の窒化チタンによる反応阻害で原料チタンの利用効率が低いこと、また、アルゴンの回収コストが大幅に上昇するなどの欠点がある。

他方、ガス中の窒素除去に吸着剤を用いる方法が知られている。例えば、日特公52-20959

することによって高い回収率でアルゴンを回収できる。工業的なガス吸着操作は一般的に連続処理で行なわれることが多く、従って吸着塔は2塔以上の複数塔が用いられ、一方を吸着工程に用いながら他方は能力回復をはかる。この能力回復操作を再生あるいは脱着と称する。

アルゴン中の窒素を選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔は、与えられた温度、圧力、濃度の条件下で、ある定まったアルゴンガス精製容量を持つ。所定量の供給ガスを処理したのち吸着塔は、吸着工程より再生工程に入り、吸着窒素の脱離（脱着）が行なわれる。この脱着方法には加熱昇温する熱再生法、圧力を減じる減圧脱着法、精製されたアルゴン等で洗浄するバッチ脱着法等があり、いずれも吸着工程完了直後の塔内残留ガス（ホールドアップ）の排出を行なう。このホールドアップは吸着剤粒子内及び吸着剤粒子充填空隙に分布し、窒素のみならずアルゴンも共存している。吸着剤粒子間空隙容積は粒子の形状と寸法及びその分布によって必ずしも一定しないが、一般

号公報には空気液化分離装置から得られる酸素中の低濃度窒素の除去を天然モルデナイトあるいは天然クリノプロクロライトを用いて行なう方法が、また、日特公52-42755号公報には空気液化分離装置及び粗アルゴン精留装置を用いて得られるアルゴン中の窒素不純物を、常温で5~35 kg/cm² Gにてゼオライトを用いて吸着除去する方法が開示されている。

これらの技術はゼオライトによる窒素除去ないしアルゴン精製の可能性は示唆されるが得られる精製ガスの純度及び回収率が比較的低い点で高純度アルゴンの回収を行なうには必ずしも充分とは言えない。

本発明者らは、高純度のアルゴンガスを高い回収率で得る方法を探索し、特定の吸着剤と特定の操作条件とを組合せることによって達成し得ることを見出した。

本発明は、単にアルゴンガス中に混入する窒素を高い捕捉率（吸着率）で除去するのみならず、アルゴンガスの系外排出量を相対的に充分に抑制

的に吸着塔容積の約40~50%で、粒子の吸着特性とは関係ない。従って再生工程において系外に排出されるガス中のアルゴン含有量を左右するのは充填吸着剤の対アルゴン吸着特性である。この観点から種々の吸着剤とその操作条件を検討した結果、後述の各種ゼオライトを比較的低い温度で、かつ大気圧付近において窒素を含むアルゴンガスと接触させることによって吸着系外に排出されるガス中のアルゴン含有量を相対的に低くできることを見出した。

すなわち、この方法は処理に供せられたアルゴンを高率で回収し得る方法である。

本発明で用いる吸着剤、すなわちゼオライトはA型、フォージャサイト型、モルデナイト型ゼオライトである。これらは結合剤を加えてあるいは加えずに成型、造粒し乾燥後、焼成、硬化させるなどの通常の方法で処理し用いる。本発明に適した粒子の形状は特に制限されず、球状、円柱状またはこれらを破砕したものでもよい。本発明で用いる吸着剤粒子の大きさは、特に制限されないが、

精製操作において窒素吸着のみを考えた場合は、粒子径が小さい程好ましい。しかし、通常処理すべきガスと吸着剤との接触は、固定層への流通による方法であるので過大な流通圧力損失をもたらさぬような吸着剤粒子径の実用的下限が設けられる。本発明の実施に好適なる粒子径下限は、径 0.1μ である。

ゼオライトを構成するナトリウムは、他の陽イオンとイオン交換が可能であることは従来から知られている。本発明では、このようにイオン交換したゼオライトを用いると精製処理能力の点で好ましい結果が得られる。ゼオライト中のナトリウムと交換するイオンの種類は、カリウム、リチウム、カルシウム、ストロンチウム、マグネシウム、バリウム、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、鉛、カドミウムなどである。イオン交換は導入する陽イオンを含む溶液と接触させるなどの通常の方法で行なう。A型ゼオライトに導入して特に効果の見られるイオンは、カルシウム、ストロンチウム、マグネシウムである。X型及びY型などの

フォージャサイト型ゼオライトに導入して特に効果の見られるイオンは、カリウム、バリウム、カルシウム、銅、マグネシウムである。また、モルデナイト型ゼオライトに導入して特に効果のあるものは、カルシウム、ストロンチウムである。

本発明で特に好ましい吸着剤は、モルデナイト型ゼオライトである。モルデナイト型ゼオライトは、通常、シリカ・アルミナ比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) が $10 \sim 30$ で、他のゼオライトと同様に、イオン交換可能な型でナトリウムイオンを含んでいる。本発明では特に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ $10 \sim 15$ で、カチオン種として Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} を含むモルデナイト型ゼオライトである。しかし、 H^+ イオンで 90% 以上の Na^+ イオンを交換したH-モルデナイトは、対窒素吸着容量が著しく低く、本発明では好ましくない。

窒素を含むアルゴン（以下、原ガスと称す）と吸着剤との接触温度、すなわち吸着温度は 0°C 以下で、特に $-20^\circ\text{C} \sim -70^\circ\text{C}$ が好適である。再生工程において僅かな加温操作を行なう際に

効な脱着温度へ到達せしめるための所費エネルギーを過大にしない範囲で、かつ、原ガス処理量対ホールドアップの比が十分に大きい領域として上記の温度範囲が有利である。

吸着剤と原ガスとの接触温度（吸着温度）をより低くすると窒素吸着量が增大する。同時にアルゴン吸着量も増大する。窒素吸着量の増大はガス精製量を増加させ、アルゴン吸着量の増大は再生時の圧抜工程における系外排出アルゴン量を増加させる。アルゴンの吸着精製における回収率

$$(\text{アルゴン回収率}) = \frac{(\text{精製ガス量})}{(\text{精製ガス量}) + (\text{系外排出量})}$$

は、窒素吸着のみならず、アルゴン吸着の温度依存性から評価しなければならない。

吸着剤と原ガスを所定の温度まで冷却し、吸着温度を維持するには、通常の熱交換方法が適用できるが、特に吸着剤にモルデナイト型ゼオライトを用いる場合は、このものが $0.5 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ という低熱伝導率であるので、対流伝熱を行なわせるよう吸着カラムに冷却用のガスを流通させる

必要がある。このガスは純アルゴンが最も好ましいが、精製アルゴンガスの用途によっては、水素ガス及び他の希ガスを用いることもできる。アルゴンをはじめとするこれらのガスは高価なので、カラムから流出後、冷却して再送入する循環使用が経済的である。極めて特殊な例では、液化アルゴンを吸着カラム内へ直接送入することも可能である。この方法は改めて後述する。

精製に用いた固定層吸着塔は、所定の精製ガス量を製造したのち再生される。吸着剤に吸着した窒素の脱着を行なうためには、加熱、減圧、洗浄などの操作が適用できる。特に本発明ではこれらの相合せが効果的である。

吸着工程を終了した後、吸着塔の加熱を行なう。加熱方法は、充填吸着剤の熱伝導度が低いので気体循環による対流伝熱が適当であり、更に循環ガスとして吸着工程終了時に塔内残留ガスを用いるのが回収率を高く保つうえで有効である。いずれにせよ吸着塔は再生工程において加熱昇温する必要がある。その所費エネルギーの節減のために再

生温度を必熱にして十分な温度レベルに抑制することが重要である。本発明において窒素脱着に必要温度は、 $-50^{\circ}\text{C} \sim +20^{\circ}\text{C}$ である。勿論これより高い脱着温度を用いることもできるが、アルゴン中の不純物窒素の吸着脱着には不必要な条件である。同様の考え方によって吸着温度に關してもより低い温度が窒素吸着に有利であり、アルゴンに対する窒素の吸着選択性も高くなるが、吸着速度、脱着速度が充分大きく、かつ再生工程における加熱所要エネルギーを過大とせぬような下限温度が存在し、 $-70^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ が好適な範囲である。

吸着塔昇温後、塔内ガスの圧抜きを行なう。圧抜きは原ガス流通方向と向流に真空ポンプなどを用いて塔外へ排出せしめる。塔内圧力が大気圧以下の目標圧力に到達した後、到達圧力で所定の時間保持する。この期間に、精製されたアルゴンガスを原ガス流通方向と向流に塔内を流通洗浄することもでき、また、減圧脱気のみを継続することもできる。

実施例 1

シリカ対アルミナのモル比10のNa型モルデナイトよりなる $1.5\text{ mm}\phi$ 柱状粒子(ペレット)550gを内径2.76cm、長さ150cmのカラムに充填し、 -50°C へ冷却した。この吸着カラムへ1000 vol. ppmの窒素を含むアルゴンガス(原ガスを1 ataにて送入し、カラム出口側より流出せしめた(第1回流通工程))。流入速度は毎分2.5 Nlである。流出口にて流出ガスの組成分析を行なった。窒素のリークが検出された時点で原ガス送入を停止した。吸着カラムの両端を弁で閉止したのち、カラム温度を -20°C に上昇せしめた。吸着カラム内圧力は $2.5\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ まで上昇した。次にカラム入口側へ向流的にカラム内圧力の脱圧を行なった。1 ataまで降圧する間にカラムから流出したガス量は 21°C 、1 ataで81 lであった。更に、真空ポンプによって50 mmHgまで減圧した。真空ポンプによるカラムからの吸引ガス量は、 21°C 、1 ataで7.5 lであった。引抜きカラム内圧力を50 mmHgに保持しながらカラム出口側よりポンプ

次に原ガス流通圧力とはほぼ等しい塔内圧力に復する昇圧と吸着温度へ到達せしめる冷却を併行する。この昇圧に用いるガスは精製アルゴンを用いるか、一部原ガスを併用して昇圧する。冷却を加速するためには導入したアルゴンガスを吸着塔内に滞留させずに冷却器との間を循環せしめることが有効であり、この場合には、窒素不純物を含みぬ精製アルゴンガスのみによる塔内昇圧がより好適である。

以上の原ガス送入、停止、昇温、圧抜き、バージ、冷却及び昇圧の各工程を順次行ない、かつ連続的に精製アルゴンを得るためには2基以上の吸着カラムを設置し、循環的に使用する方法がとられる。更に3基以上の吸着カラムを備える場合は、少なくとも1塔が減圧工程にある時に、他の少なくとも1塔を昇圧工程となる様に時間割を組む。これら2塔間は互いに熱交換させながらエネルギーの保存をはかることが効率の向上をもたらす。

本発明の方法とその効果を具体的に説明するために、以下に実施例を示す。

アルゴンガスを減圧時と同方向に流通してカラム入口側より流出せしめた。流出ガス量は 21°C 、1 ataにて6 lであった。

次に、カラム出口側からのガス送入を継続しながらカラム入口側の弁を閉止し、カラム内を1 ataまで昇圧した。この間カラム温度を再び -50°C に戻した。カラム内が -50°C 、1 ataに到達したのち、再びカラム入口側より原ガスを1 ata、2.63 Nl/MINで送入しカラム出口側より流出せしめた(第2回流通工程)。流出ガス組成を一定時間毎に分析して流出ガス中の窒素濃度が1 ppmを超えるまで原ガス送入を継続した。送入された原ガス体積は、 21°C 、1 ataにて19.8 lであった。

この結果を整理し、以下のような優れた成績を得た。

アルゴンガス純度	99.9999 vol. %
アルゴンガス回収率	9.00 %

実施例 2

第 1 回流通工程までは実施例 1 と同様に行なった。次にカラム温度を -50°C に保持したままでカラム入口側より真空ポンプにてカラム内ガスの吸引を行なった。吸引開始後 10 分にてカラム内圧力は 1 mmHg 以下になった。更に真空吸引を 50 分継続した。次にアルゴンガスをカラム出口側より送入し、カラム内圧力を 1 ata へ昇圧した。カラム内が 1 ata , -50°C であることを確認したのち、カラム入口側から原ガスを再び送入する第 2 回流通工程を行なった。送入条件は実施例 1 と同様、 1 ata , 2.63 NL/MIN である。流出ガス組成分析を行なったところ、原ガス流通開始後 20 分で $50\text{ vol.}\%$ の窒素の洩出が認められた。

実施例 3

第 1 回流通工程までは実施例 1 と全く同様に行なったのち、カラム温度を 0°C まで昇温した。この時カラム内圧力は $3.9\text{ kg/cm}^2\text{G}$ を示した。

イトよりなる $1.5\text{ mm}\phi$ 柱状粒子を用いる以外は実施例 1 と同様の操作を行なったところ、得られた精製アルゴン体積は 190ℓ (21°C , 1 ata) でアルゴン中窒素濃度は $1\text{ vol.}\%$ 以下であった。第 1 回流通工程と第 2 回流通工程の間に行なった再生工程で排出されたガス体積は総計 200ℓ であった。すなわち、アルゴン回収率は 90% であった。

実施例 5

カルシウムイオンによってナトリウムイオンの 80% を交換した A 型ゼオライトなる $1.5\text{ mm}\phi$ 柱状粒子(ペレット) 550 g を内径 2.76 cm , 長さ 150 cm のカラムに充填し、 -50°C へ冷却した。この吸着カラムへ $1000\text{ vol.}\%$ の窒素を含むアルゴンガス(原ガス)を -50°C , 1 ata にて送入し、カラム出口側より流出せしめた(第 1 回流通工程)。流入速度は毎分 2.5 NL である。流出口にて流出ガスの組成分析をガスクロマトグラフィーにて行なった。流出アルゴン中の窒素の濃度が 5

次にカラム入口側からカラム内のガスを向流的に抜き出し、大気圧まで達したのち、更に真空ポンプにて 1 mmHg まで減圧した。原ガス送入停止後、カラムより抜き出されたガスの総体積は、 21°C , 1 ata にて 165ℓ であった。

次にカラム出口側から窒素を含みぬアルゴンガスを送入し、併せて -50°C への冷却を行なってカラム内を -50°C , 1 ata とした。次に 1 ata , 2.63 NL/MIN で原ガスを送入した(第 2 回流通工程)。流出ガスの分析を行なった結果、流通直後から窒素含有量 $1\text{ vol.}\%$ 以下のアルゴンが得られ、 21°C , 1 ata にて 220ℓ 流出するまで窒素濃度は不変であった。すなわち、ガス純度 $99.9999\text{ vol.}\%$ のアルゴンを回収率 93% という優れた成績で得ることができた。

実施例 4

シリカ対アルミナのモル比 10 のナトリウムモルデナイト結晶の交換可能なナトリウムイオンの 98% をカルシウムイオンで置きかえたモルデナ

$\text{vol.}\%$ 検出された時点で原ガス送入を停止した。吸着カラムの両端を弁で閉止した後、カラム温度を -20°C に上昇した。吸着カラム内圧力は $20\text{ kg/cm}^2\text{G}$ まで上昇した。次にカラム入口側へ向流的にカラム内圧力の脱圧行なった。 1 ata まで降圧する間にカラムから流出したガス量は 21°C , 1 ata で 62ℓ であった。更に真空ポンプによって 50 mmHg まで減圧した。真空ポンプによるカラムからの吸引ガス量は 21°C , 1 ata で 50ℓ であった。引き続きカラム内圧力を 50 mmHg に保持しながらカラム出口側よりポンペアルゴンガスを減圧時と同方向に流通してカラム入口側より流出せしめた。流出ガス量は 21°C , 1 ata にて 6ℓ であった。次にカラム出口側からのガス送入を継続しながらカラム入口側の弁を閉止し、カラム内を 1 ata まで昇圧した。この間カラム温度を再び -50°C に冷却した。カラム内が -50°C , 1 ata に到達したのち、再びカラム入口側より原ガスを -50°C , 1 ata , 2.63 NL/MIN で送入し、カラム出口側より流出せしめた(第 2 回流通工程)。流出ガス組成を一

定時間毎に分析して流出ガス中の窒素濃度が1 ppmを越えるまで原ガス送入を継続した。送入された原ガス体積は21℃, 1 ataにて95ℓであった。

この結果を整理し、以下のような優れた成績を得た。

アルゴンガス純度	99.9999 vol. %
アルゴンガス回収率	84.6 %

実施例6

第1回流工程までは実施例5と同様に行なった。次にカラム温度を-50℃に保持したままでカラム入口側より真空ポンプにてカラム内ガスの吸引を行なった。吸引開始後10分にてカラム内圧力は1 mmHg以下になった。

更に真空吸引を50分継続した。次にアルゴンガスをカラム出口側より送入し、カラム内圧力を1 ataへ昇圧した。カラム内が1 ata, -50℃に到達したのち、カラム入口側から原ガスを再び送入する第2回流工程を行なった。送入条件は実施例5と同様-50℃, 1 ata, 2.65 NL/MINで

アルゴンが得られ、21℃, 1 ataにて73ℓ流出するまで窒素濃度は不変であった。すなわち、ガス純度99.9999 vol. %のアルゴンを回収率84.9%という優れた成績で得ることができた。

実施例8

A型ゼオライトのナトリウムイオンの75%をストロンチウムで置きかえた(Sr, Na) Aよりなる1.5 mmφペレットを吸着剤として使用する以外は実施例5と同様の操作を行なったところ、得られた精製アルゴン体積は84.8ℓ(21℃, 1 ata)でアルゴン中窒素濃度は1 vol. ppm以下であった。

第1回流工程と第2回流工程の間に行なわれた再生工程で排出されたガス体積は、21℃, 1 ataにて15.0ℓであり、アルゴン回収率85%という好成績であった。

実施例9

吸着剤としてナトリウムX(試料A)、このナトリウムをカリウムイオンで交換したカリウムX

ある。

流出ガス組成分析を行なったところ、原ガス流通開始後、7分で50 vol. ppmの窒素の洩出が認められた。

実施例7

第1流通工程までは実施例5と全く同様に行なった後、カラム温度を0℃まで昇温した。この時カラム内圧力は30 kg/cm² Gを示した。次にカラム入口側からカラム内のガスを向流的に抜き出し、大気圧まで達したのち更に真空ポンプにて1 mmHgまで減圧した。原ガス送入停止後、カラムより抜き出されたガスの総体積は21℃, 1 ataにて130ℓであった。

次にカラム出口側から窒素を含みぬアルゴンガスを送入し、併せて-50℃への冷却を行なってカラム内を-50℃, 1 ataとした。次に-50℃, 1 ata, 2.65 NL/MINで原ガスを送入した(第2回流工程)。流出ガスの分析を行なった結果、流通直後から窒素含有量1 vol. ppm以下のア

(試料B)、カルシウムイオンで交換したカルシウムX(試料C)、マグネシウムイオンで交換したマグネシウムX(試料D)、ナトリウムY(試料E)、このナトリウムを銅イオンで交換した銅Y(試料F)及びバリウムイオンで交換したバリウムY(試料G)を実施例5と同様の方法で試験した結果を表-1に掲げる。

それぞれの吸着剤がいずれもアルゴン中の窒素除去に優れた性能を示すことが判る。



表 - 1

試 料	A	B	C	D	E	F	G
結 晶	X	X	X	X	Y	Y	Y
カチオン	100% Na ⁺	80% K ⁺	89% Ca ²⁺	65% Mg ²⁺	100% Na ⁺	72% Cu ²⁺	55% Ba ²⁺
精製ガス量	99ℓ	92ℓ	102ℓ	106ℓ	87ℓ	103ℓ	100ℓ
排出ガス総量	17.9ℓ	17.5ℓ	19.2ℓ	18.1ℓ	18.2ℓ	17.6ℓ	19.4ℓ
アルゴンガス純度	99.9999% 以上	99.9999% 以上	99.9999% 以上	99.9999% 以上	99.9999% 以上	99.9999% 以上	99.9999% 以上
アルゴン回収率	84.7%	84.0%	84.0%	85.0%	82.7%	85.0%	83.8%

実施例10～20

実施例1で用いた装置を用いて1000ppmの窒素を含むアルゴンガスを-19℃, 1ata, 流量2.5NL/分でカラムに導入し、カラム出口にて流出ガス中の窒素濃度をガスクロマトグラフィーにて分析し、その1ppm以上の濃度となるまでに流出したガス量を吸着剤基準に換算(NL/kg)し、各表-2に示した各種ゼオライトを用いた際の精製容量を求めた。結果を表-2に示した。

表 - 2

ゼオライト	イオン交換した含有カチオン	ゼオライトのシリカ/アルミナ比	アルゴン精製容量 NL/kg	備 考
モルデナイト	Na	10.4	81.8	
ゼオライト5A	Ca	2.0	54.0	東洋化学工業製 ゼオラムA-5
" 13X	Na	2.5	21.3	ゼオラムF-9
モルデナイト	Na	14.9	53.7	
"	Na	19.0	39.5	
"	H	10.4	16.3	イオン交換率99%
"	Ca	10.4	121.5	" 60%
"	Sr	10.4	102.6	" 24%
"	Ba	10.4	70.1	" 56%
"	Mg	10.4	70.4	" 30%
"	Li	10.4	78.2	" 28%